

0- 795379

На правах рукописи

**КИЯНЕНКО ЕЛЕНА АНАТОЛЬЕВНА**

**РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ  
ПРОИЗВОДСТВА  
ЗАЩИТНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ПОКРЫТИЙ  
С НАПОЛНИТЕЛЯМИ НА ОСНОВЕ  
ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И КРЕМНИЯ**

05.17.06 –Технология и переработка полимеров и композитов

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Казань - 2012

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВПО «КНИТУ»)

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор  
**Зенитова Любовь Андреевна**

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор,  
**Хозин Вадим Григорьевич**  
ФГБОУ ВПО «Казанский государственный  
строительно-архитектурный университет,  
заведующий кафедрой технологии строи-  
тельных материалов, изделий и конструкций

доктор технических наук, профессор,  
**Бобрышев Анатолий Николаевич**  
ФГБОУ ВПО «Пензенский государственный  
университет технологии и строительства,  
профессор кафедры технологии бетонов,  
керамики и вяжущих

Ведущая организация: Федеральное государственное Унитарное  
предприятие «Научно-исследовательский  
институт синтетического каучука  
им. акад.С.В. Лебедева», г. Санкт-Петербург

Защита состоится « 06 » июня 2012 г. в 11 часов на заседании диссер-  
тационного совета Д 212.080.01 при ФГБОУ ВПО «Казанский нацио-  
нальный исследовательский технологический университет» по адресу:  
420015, Казань, ул.К. Маркса, 68 (корп. А, зал заседаний Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВПО  
«Казанский национальный исследовательский техно  
ситет»

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КФУ

Автореферат разослан « 05 » июня 2012 г.



0000790527

Ученый секретарь

диссертационного совета

Елена Николаевна Черезова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ\*

**Актуальность работы.** Среди широкого спектра покрытий (ПК), предназначенных для защиты внутренней поверхности химической аппаратуры от коррозии, практически отсутствуют ПК, совершенно инертные к эксплуатируемой среде. Даже незначительное количество веществ, перешедших в среду от покрытия, вызывает ее загрязнение и, как следствие, приводит к получению некондиционного продукта. В тоже время, обращают на себя внимание полиуретановые (ПУ), востребованные во многих отраслях экономики, благодаря комплексу таких свойств, как высокие износостойкость, адгезия, прочность, масло-, бензо-, хим- стойкость и декоративные свойства. Однако использование их в качестве защитных ПК аппаратуры химических производств часто связано с высокой стоимостью. Существенно снизить экономические затраты на производство ПУ ПК и повысить ряд их показателей можно за счет использования различных наполнителей (Нп).

В последние годы большой интерес вызывает природный минерал шунгит, вызванный его необычными свойствами, обуславливающими потенциальную перспективность применения в качестве Нп для ПУ лакокрасочных материалов (ЛКМ). При этом привлекает доступность и дешевизна по сравнению с такими традиционными Нп, как диоксид цинка, титана и др.

Также перспективно применение в качестве Нп отходов химических производств - отработанных и некондиционных осушителей: оксидов алюминия и кремния, цеолита. В таком случае решается сразу две задачи – повышение основного комплекса показателей ПУ ПК и утилизация отходов.

---

\*Автор выражает благодарность д.х.н., профессору Степину С.Н. за неоценимую помощь в процессе выполнения и обсуждения результатов исследования.

Диссертационная работа выполнена по заданию Министерства образования и наук РФ на проведение НИР в 2011-2015 гг., п.1.5.01; в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012, 2007-2013 2009-2013гг.» ГК 16.740.11.0503, №14.740.11.1068, 16.552.11.7012; ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 г.г.» ГК № П-729

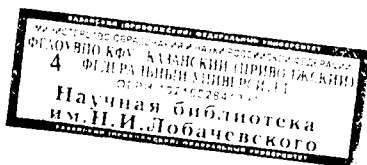
В этой связи работа, посвященная разработке эффективных технологий получения ПУ наполненных ПК, является актуальной и целесообразной.

**Цель работы** – разработка ресурсосберегающей эффективной технологии получения полиуретановых композиций, наполненных шунгитом и твердыми неорганическими отходами нефтехимических производств для создания износ-, масло-, бензо-, химстойких защитных покрытий, инертных к рабочей среде с одновременным удешевлением композиции в целом. Указанная цель достигалась решением следующих задач:

- разработка технологии получения наполненных полиуретановых композиций, используемых в качестве покрытий;
- исследование влияния структуры, природы и количества наполнителей: шунгита и отработанных осушителей - силикагеля, цеолита и оксида алюминия на технологические параметры процесса получения наполненных покрытий и их конечные свойства;
- установление влияния структуры олигоэфирной составляющей (простой и сложный полиэфир) полиуретана на стойкость к набуханию и термостабильность наполненных покрытий;
- анализ термического поведения полимерных композиционных материалов с использованием наполнителей;
- установление причинно-следственной связи состава, структуры и количества наполнителей с повышением комплекса эксплуатационных показателей и теплостойкости наполненных полиуретановых покрытий;
- апробирование разработанных покрытий на практике.

**Научная новизна** заключается в том, что в ней:

- выявлены закономерности влияния структуры, состава и количества наполнителей - отходов на процесс формирования, структуру и свойства полиуретановых покрытий на основе СКУ-ПФЛ;
- установлена причинно-следственная связь структуры и состава шунгита с улучшением технологических и физико-механических показателей наполненных покрытий, за счет наличия органической и неорганической составляющих, обуславливающих гидрофобные и гидрофильные свойства наполнителя, улучшение распределения в полимерной матрице и характеризующие его как полифункциональную добавку.



**Практическая значимость работы** заключается в разработке эффективной и ресурсосберегающей технологии получения защитных наполненных ПУ ПК для нужд химических производств, которая принята к внедрению.

**Апробация работы.** Результаты работы докладывались на научно-практических конференциях: «Инновации и высокие технологии XXI века», (Нижекамск, 2009); «Полимеры – 2010», (Москва, 2010); «Проведение научных исследований в области инноваций и высоких технологий нефтехимического комплекса», (Казань, 2010); «Олигомеры - 2011», (Казань, 2011); на научной сессии, (Казань, 2011); «Высокоэффективные технологии в химии, нефтехимии и переработке», (Нижекамск, 2011); на XIX Менделеевском съезде, (Волгоград, 2011).

**Публикации.** Основные результаты исследований и практической реализации изложены в 10 публикациях, в том числе 3 статьях и 7 материалах докладов.

**Структура и объем работы.** Диссертация изложена на 149 страницах и состоит из введения, 6 глав, заключения, выводов, списка цитируемой литературы из 146 наименований. Работа иллюстрирована 42 рисунками и содержит 65 таблиц.

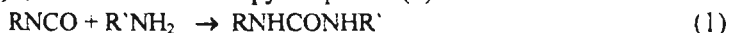
Во **введении** аргументирован выбор предмета диссертационного исследования, сформулирована цель и дана общая характеристика работы. В **первой главе** (аналитический обзор) оценено современное состояние рынка ПУ ЛКМ и перспективы его развития. Рассмотрены работы по влиянию природы Нл на свойства ПУ композиций и их применению. Обзор завершается обоснованием цели собственного исследования.

Во **второй главе** (экспериментальная часть) приведены: характеристики исходных компонентов; методик получения ПУ композиций и ПК на их основе, а также исследования их свойств. При проведении качественных и количественных анализов были использованы методы: ИК-Фурье-спектроскопия, рентгеноспектральный флуоресцентный анализ, атомно-эмиссионная спектроскопия, атомно-силовая микроскопия, хроматографический, вискозиметрический, синхронный термогравиметрический анализ (СТА), совмещенный с дифференциальной сканирующей калориметрией и масс-спектроскопией. Технологические, физико-механические и защитные свойства определялись в соответствии с ГОСТами.

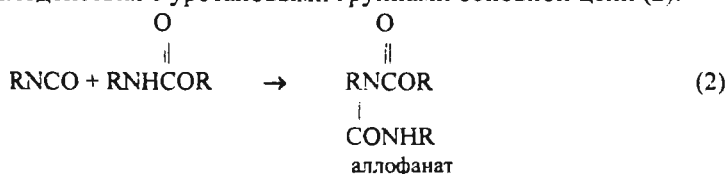
### Основные результаты и их обсуждение

**Третья глава.** В работе были синтезированы ПУ ПК УР-ФП, на основе форполимера СКУ-ПФЛ-100 (продукт взаимодействия полиокситетраметилентгликоля с 2,4- толуилендиизоцианатом) с 40 % мас. раствором МОКА в ацетоне (этилацетате, бутилацетате) при мольном соотношении СКУ-ПФЛ-100:МОКА = 1:(0,3÷0,9).

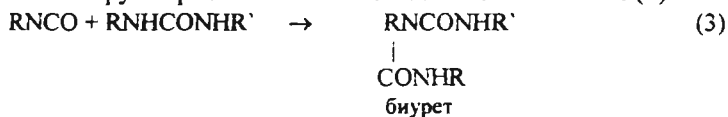
При получении ПУ ПК изоцианатные группы форполимера СКУ-ПФЛ-100 взаимодействуют с аминными группировками отвердителя МОКА, давая мочевиновые группировки (1).



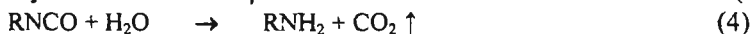
Наличие избытка изоцианатных группировок в СКУ-ПФЛ-100 дает возможность образовываться аллофанатным группировкам за счет их взаимодействия с уретановыми группами основной цепи (2):



Образование биуретовых связей возможно за счет взаимодействия изоцианатных группировок СКУ-ПФЛ-100 с мочевиновыми (3).



В процессе отверждения происходит также взаимодействие изоцианатных групп с влагой воздуха, приводящее к выделению  $\text{CO}_2$ , что в исследуемой системе не отражается на качестве тонкослойных ПУ ПК (4):



В работе, также, были синтезированы ПК на основе сложных полиэфиров (продукт взаимодействия полибутиленгликольадипината и 2,4-толуилендиизоцианата – УК-1) - УР-УК.

Нп-отходы осушителей на основе оксидов алюминия и кремния, цеолита, а также природный минерал шунгит вводили в количестве (5 ÷ 50) % мас.

Для оценки степени набухания ПУ ПК испытываемые образцы выдерживались в химпродуктах производства ОАО «Нижнекамскнефтехим» при 25 °С до пестоянства массы. Время экспозиции составляло

100 суток. Анализ влияния типа химического агента на стойкость ПУ ПК на основе простого (УР-ФП) и сложного (УР-УК) полиэфиров выявил их наибольшую стойкость к таким средам как метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ), моноэтиленгликоль (МЭГ), тримеры и тетрамеры пропилена, фракция гексена, бензин (таблица 1).

Пробы химсред после выдержки в них образцов ПК УР-ФП исследовали на качественный и количественный состав аналитическими методами. Для сравнения химстойкости ПК УР-ФП приведены результаты исследования тех же химсред, после испытания в них полимерных ПК на основе эпоксидных смол (ЭП), ранее исследуемых в ОАО «НКНХ», как ПК, предназначенных для защиты железнодорожных цистерн для перевозки нефтехимпродукции.

*Таблица 1 – Максимальная степень набухания ПУ пленок ( $\text{NCO:NH}_2 = 1:0,3$ ) различных средах.. Время экспозиции 30 суток.*

Среда	Нормативный документ	Степень набухания, % мас.	
		УР-ФП	УР-УК
МЭГ	ТУ 2422-085-05766801	4,1	3,9
МТБЭ	ТУ 2434-013-05766801	18,3	4,2
Тримеры пропилена	ТУ 2211-031-05766801	8,9	5,6
Тетрамеры пропилена	ТУ 2211-044-05766801	4,2	3,1
Фракция гексена	ТУ 2411-059-05766801	10,8	-
Бензин	ТУ 0251-009-05766801	11,3	-
Дистиллированная вода	-	3,5	2,6

Результаты анализов МЭГа до и после испытаний образцов ПК УР-ФП и ПК ЭП представлены в таблице 2, откуда видно, что МЭГ по всем показателям соответствует нормам, в то время как при использовании ПК ЭП выявлено нарушение норм по показателю «пропускание в УФ-области спектра при длине волны 220 и 350 нм».

Анализ остальных исследуемых химсред после изъятия образцов ПК УР-ФП находится в пределах нормативных значений. В случае же анализа сред после испытаний ПК ЭП выявлены некоторые нарушения. Так, в тетрамерах пропилена, обнаружено снижение массы пластин на 0,1 % мас., что свидетельствует о переходе компонентов ПК в среду продукта; а при анализе МТБЭ выявлено наличие эфиров и эпоксисоединений. Данные анализа химсред свидетельствуют не

только о высоких защитных свойствах ПК УР-ФП, но и об отсутствии диффузионной способности ПУ в среду продукта.

*Таблица 2 - Качественные показатели МЭГ (точка отбора – ц.2406, ОАО «НКНХ») – до и после экспозиции в нем образцов ПК УР-ФП и ЭП.*

Показатели	Норма	УР-ФП		ПК ЭП	
		Исходная проба	После изъятия образца	Исходная проба	После изъятия образца
Показатель преломления при 20 °С	1,431-1,432	1,431	1,431	1,431	1,431
Пропускание в УФ области спектра, % при длинах волны, нм:	не менее				
-220	75	77	76	78	53
-275	95	96	96	97	96
-350	100	102	101	100	99

Несмотря на то, что ПК как на основе простых, так и сложных полиэфиров обладают высокими антикоррозионными свойствами, в дальнейшем, в качестве объекта исследования, было выбрано ПК на основе СКУ-ПФЛ-100 ввиду более высокой технологичности его получения в наполненном состоянии.

С целью удешевления ПК УР-ФП и придания им специфических свойств, лаковые композиции наполняли измельченными твердыми отходами осушителей нефтехимических производств – силикагелем, оксидом алюминия (ОА), цеолитом, а также природным минералом шунгитом. С помощью лазерного анализатора частиц HORIBA были выявлены следующие средние размеры частиц: силикагель – 14 мкм, ОА – 14 мкм, цеолит – 6 мкм, шунгит – 8 мкм.

При исследовании элементного состава золы силикагеля методом атомно-эмиссионной спектроскопии выявлено, что основным компонентом является Si (92% мас.), также отмечено присутствие соединений Cu, Ca, Al, Fe и Mn (< 1% мас.). В ОА подавляющее количество (98% мас.) приходится на Al и на Si и Fe (<0,5% мас.). Анализ цеолита показал, что основными элементами являются Al (53% мас.), Si (23% мас.) и Na (9% мас.), в виде примесей Fe, K и Mg (< 0,8% мас.). Основными элементом шунгита является Si



(65,96% мас.), в достаточном количестве присутствуют Al (8,23% мас.), Fe (3,87% мас.) и K (3,05% мас.). В качестве примесей (~1% мас.) обнаружены такие элементы, как Mg, Na, Ca, и Mn.

При анализе элементного состава Нп методом озоления выявлено, что, в отличие от оксидов алюминия и кремния, в цеолите и шунгите присутствует органическая часть в количестве (14–18)% мас. Как будет показано ниже, именно это и придает композициям с использованием цеолита и шунгита большую технологичность и высокие эксплуатационные показатели.

Присутствие Нп в составе СКУ-ПФЛ-100 способно оказывать влияние на процесс его отверждения. С этой целью форполимер, наполненный в количестве 30 % мас., в отсутствие МОКА, выдерживался на открытом воздухе при ~ 25 °С в течение 168 часов.

При изучении влияния силикагеля на процесс отверждения СКУ-ПФЛ-100, оцениваемых методом ИКС выявлено, что с течением времени наблюдается уменьшение интенсивности полос поглощения –  $\text{N}=\text{C}=\text{O}$  ( $2272 \text{ см}^{-1}$ ) с одновременным образованием мочевиновых группировок ( $3297 \text{ см}^{-1}$ ), что свидетельствует о процессе отверждения композиции (рисунок 1).

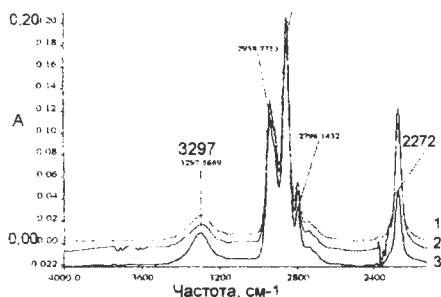


Рисунок 1 – Фрагмент ИК-спектра СКУ-ПФЛ-100, наполненного силикагелем в количестве 30 % мас., при взаимодействии  $\text{NCO}$ - с  $\text{NH}_2$ : 1- 0 часов, 2- 72 часа, 3- 144 часа.

Изучение процесса взаимодействия СКУ-ПФЛ-100 с ОА, цеолитом и шунгитом выявило тот же механизм отверждения форполимера, что и в случае с наполнением силикагелем. При сравнении скорости отверждения от типа Нп выявлено, что наибольшее влияние оказывает силикагель. Это связано, по-видимому, с присутствием концевых  $\text{OH}$ -группировок в строении силикагеля, которые вступают в реакцию с  $\text{NCO}$ -группами форполимера.

Для отработки условий получения УР-ФП была оценена скорость взаимодействия СКУ-ПФЛ-100 с МОКА в ненаполненном и наполненном состояниях методом ИКС (рисунок 2). Анализ процесса взаимодействия СКУ-ПФЛ-100 с отвердителем показал, что с ростом ко-

личества Нп скорость отверждения композиции увеличивается по сравнению с ненаполненным аналогом. Вероятно, что ускорение процесса отверждения в присутствии Нп нельзя связать только с катализирующим действием соединений Fe, Na и т.п., так как взаимодействие форполимера с отвердителем происходит быстрее в случае ОА и силикагеля, содержащих меньшее количество катализирующих веществ по сравнению с шунгитом и цеолитом.

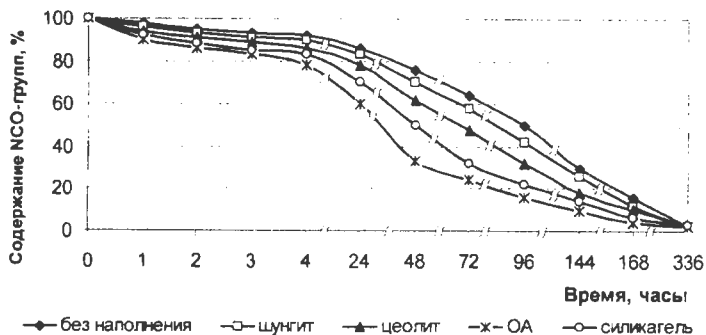


Рисунок 2 – Зависимость содержания NCO-групп при получении наполненных УР-ФП в количестве 30 % мас.

В этой связи можно предположить, что уменьшение расходования изоцианатных групп, в случае наполнения цеолитом, происходит за счет сорбции его высокоразвитой поверхностью реакционноспособных групп форполимера в микропорах Нп, что замедляет процесс отверждения. В случае наполнения шунгитом замедление процесса отверждения по сравнению с Нп-отходами, возможно, происходит за счет присутствия в его составе существенного количества углерода и его соединений, а также соединений различных металлов, ингибирующих процесс отверждения.

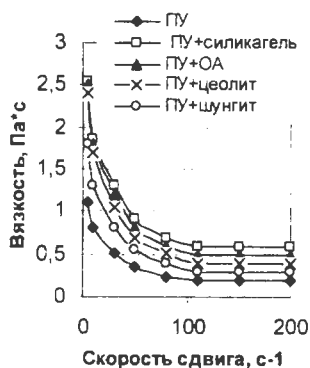


Рисунок 3 - Зависимость динамической вязкости УР-ФП, наполненного: в количестве 20 % мас.

Влияние Нп на изменение вязкости композиции УР-ФП было изучено на приборе Реотест в широком диапазоне скоростей сдвига при температуре  $25 \pm 5$  °С (рисунок 3). Видно, что для композиции УР-

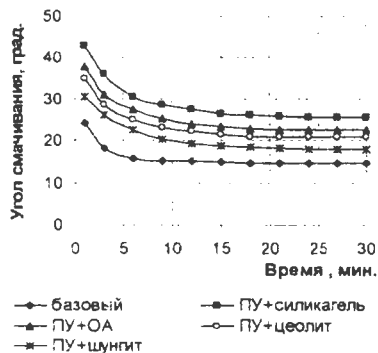


Рисунок 4 – Зависимость угла смачивания композиции УР-ФП, наполненной в количестве 20 % мас.

наполненным шунгитом, как композицию с наименьшей вязкостью, с использованием ОА и силикагеля – с наибольшей.

С помощью метода лежащей капли, проводили исследования смачивающей способности, характеризуемая величиной краевого угла смачивания. При исследовании смачивающей способности наполненных УР-ФП, выявлено, что угол смачивания увеличивается пропорционально степени наполнения ПУ (рисунок 4). При анализе зависимости смачивающей способности от типа Нп выявлено, что наилучшая смачиваемость проявляется для ПУ композиции с использованием цеолита и шунгита (рисунок 5). Такое поведение ПУ композиции, наполненной цеолитом можно связать с его высокой удельной поверхностью, кото-

рая дает возможность наиболее благоприятному распределению по-

Введение Нп в количестве 20 % мас. и 50 % мас. способствует увеличению вязкости, однако характер кривых сохраняется. Абсолютное значение вязкости наполненного УР-ФП тем выше, чем больше степень наполнения. Анализируя систему полимер - тип Нп можно охарактеризовать УР-ФП,

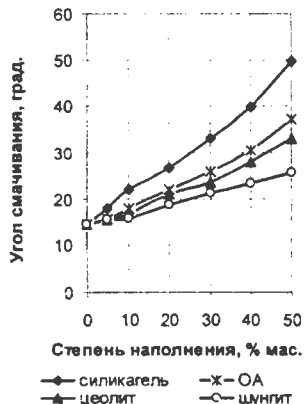


Рисунок 5 – Зависимость конечного угла смачивания от степени наполнения УР-ФП.

лимера на границе раздела фаз полимер - Нп. При использовании шунгита проявляется свойство биполярности (гидрофобность и гидрофильность) его частиц и способность структурного пластификатора.

С целью выявления возможности использования наполненных ПУ композиций в качестве защитных ПК исследовался процесс их набухания в различных средах. Наполненные ПК УР-ФП проявляют высокую гидролитическую и химическую стойкость к таким нефте-химическим продуктам, как МЭГ, МТБЭ, тримеры и тетрамеры пропилена, бензин, фракция гексена. С увеличением количества Нп степень набухания возрастает. В таблице 3 приведены данные по степени набухания ПК УР-ФП, наполненных ОА.

*Таблица 3 – Максимальная степень набухания ПК УР-ФП, наполненных ОА в различных средах. % мас. ( $\text{NCO}:\text{NH}_2 = 1:0,3$ )*

Среда	Количество наполнителя, % мас.						
	0	5	10	20	30	40	50
МЭГ	4,1	4,0	3,8	3,7	4,0	4,2	4,5
Тримеры пропилена	8,9	8,7	8,5	8,3	8,8	9,0	9,3
Тетрамеры пропилена	4,2	4,1	3,9	3,8	4,2	4,3	4,5
МТБЭ	18,3	18,2	17,8	17,5	18,2	18,4	18,7
Фракция гексена	10,8	10,7	10,5	10,3	10,8	10,9	11,2
Бензин	11,3	11,2	11,0	10,8	10,3	11,4	11,7
Дистиллирован. вода	3,5	3,4	3,3	3,2	3,5	3,7	4,2

**Четвертая глава** посвящена изучению физико-механических показателей наполненных ПК УР-ФП при соотношении  $\text{NCO}:\text{NH}_2 = 1:0,3$ . Размер частиц Нп (до 14 мкм) позволяет сделать тонкослойные ПК (до 48 мкм), что способствует быстрому выделению  $\text{CO}_2$  (реакция 4). При этом ПК УР-ФП получают недостаточно твердыми, но высоко эластичными.

Исследование физико-механических показателей наполненных УР-ФП показало, что при внесении всех исследуемых Нп вплоть до 30 % мас. при возрастающей твердости ПУ ПК эластичность остается на первоначальном уровне (рисунки 6, 7). Такая же картина наблюдается для УР-ФП с наполнением цеолитом до 40 % мас., а для ПУ, наполненным шунгитом – до 50 % мас.

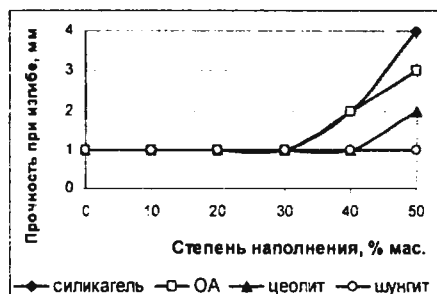


Рисунок 6 - Зависимость эластичности (прочность при изгибе) ПК УР-ФП от степени наполнения.

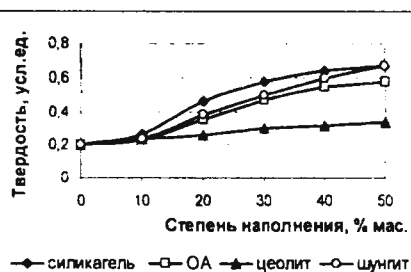


Рисунок 7 - Зависимость твердости ПК УР-ФП от степени наполнения.

Таблица 4 – Свойства наполненных УР-ФП ( $\text{NCO}:\text{NH}_2 = 1:0,3$ ).

Показатели	Без наполнения	Силикагель 30% мас.	ОА 30% мас.	Цеолит 40% мас.	Шунгит 50% мас.
Нелетучие вещества, % мас.	45	62	62	70	75
Толщина пленки двухслойного покрытия, мкм	30	46	46	48	40
Условная вязкость по ВЗ-4, с	100	140	140	145	140
Жизнеспособность рабочего раствора, ч	8	5,6	5,8	5,2	4,9
Прочность при изгибе, мм	Везде 1				
Эластичность по Эриксену, мм	Везде 15				
Прочность при ударе, Н·м	Везде 5				
Твердость, усл.ед., не менее	0,20	0,58	0,47	0,64	0,79
Адгезия, балл	Везде 1				
Укрывистость в перерасчете на сухую пленку, г/м <sup>2</sup> , не менее	55	49	48	46	40
Продолжительность высыхания до степени 3 при 18-23 °С, ч	24	21	21	20	19
Антикоррозионные свойства:					
Стойкость в 10% серной кислоте при 20 °С (1000 ч)	+	+	+	+	+
Стойкость в 10% NaOH при 20 °С (1000 ч)	+	+	+	+	+

Падение эластичности УР-ФП (прочность при изгибе) для ПУ композиции с оксидами кремния и алюминия выше 30 % мас. можно

объяснить нарушением пространственной сетки ПУ. Неизменность эластичности ПК вплоть до 40 % мас. наполнения цеолитом, вероятно, объясняется его высокоразвитой пористой поверхностью (удельная поверхность 300 м<sup>2</sup>/г), которая способствует более глубокому проникновению связующего в массу Нп, оставляя возможность для проявления высокой подвижности макромолекул полимера.

При анализе комплекса технологических и физико-механических показателей ПК выявлено, что для практического использования следует рекомендовать композиции, представленные в таблице 4.

С целью изучения электропроводных свойств ПК измерялись удельные ( $\rho_s$ ) и поверхностные сопротивления УР-ФП наполненных силикагелем, ОА и цеолитом в количестве (5÷20) % мас. При увеличении степени наполнения диэлектрические свойства УР-ФП усиливаются, в ряде случаев на один порядок.

**Глава 5.** Традиционно, используемые ПУ ПК характеризуются недостаточной термо- и теплостойкостью. Логично было предположить, что наполнение исследуемых композиций может привести к росту стойкости к действию повышенных температур. При наполнении УР-ФП силикагелем, ОА, цеолитом и шунгитом наблюдается повышение температуры начала потери массы УР-ФП. Причем, при наполнении ПУ силикагелем и цеолитом наблюдается резкое повышение значения температуры начала интенсивной потери массы (рисунок 8). Во всем исследованном интервале наполнения УР-ФП цеолитом (от 5 до 20) % мас., термостойкость ПУ композиции остается на более высоком уровне, чем у исходного ПУ, а также УР-ФП с другими Нп. Последнее можно связать с микроструктурой цеолита, которая среди исследованных Нп самая высокоразвитая, что способствует более благоприятному формированию на его поверхности пространственной сетки ПУ.

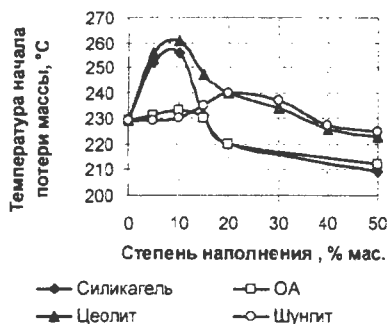


Рисунок 8 – Зависимость температуры начала потери массы от степени наполнения УР-ФП

УР-ФП с использованием шунгита сохраняют свою термическую стабильность во всем интервале наполнения. Таким образом, шунгит стабилизирует процессы термораспада.

Ввиду того, что разрабатываемые ПК УР-ФП предполагается использовать в качестве защитных ПК химической аппаратуры, работающих в условиях повышенных температур, логично было оценить их стойкость к старению. Испытания проводились при 100, 110 и 125 °С в течение 24 часов, после чего оценены их основные физико-механические параметры. Выявлено, что после термостарения при 100 °С все прочностные характеристики для всех наполненных УР-ФП остаются на прежнем уровне, т.е. коэффициент термического старения  $k_m = 1$ , а при температурах 110 °С и 125 °С прочностные параметры несколько изменились (таблица 7), хотя для УР-ФП с использованием всех Нп сохранился высокий коэффициент термического старения  $k_m$ .

Таблица 7 – Физико-механические показатели наполненных УР-ФП после проведения термоокислительного старения в течение 24 часов при температурах 110, 125 °С.

Параметр	Без напол- нения	Силикагель, 30 % мас.		ОА, 30 % мас.		Цеолиг, 40 % мас.		Шунгит, 50 % мас.	
		Температура °С							
		110	110	125	110	125	110	125	110
$f_{изл}$ мм / $k_m$	20,5	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	2/1	1/1	1/1
$f_{раст}$ мм / $k_m$	130,8	15/1	120,8	15/1	120,8	15/1	110,8	15/1	15/1
$f_{узар}$ Н·м / $k_m$	40,8	5/1	40,8	5/1	40,8	5/1	40,8	5/1	5/1
$H_{уст.в.}$ / $k_m$	0,18/ 0,9	0,58/ 1	0,51/ 0,8	0,47/ 1	0,39/ 0,8	0,64/ 1	0,51/ 0,8	0,79/ 1	0,79/ 1
$A_{б атл}$ / $k_m$	20,5	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	2/1	1/1	1/1

Наилучшую теплостойкость проявил УР-ФП с использованием шунгита ( $k_m = 1$  при всех условиях испытания), что можно объяснить свойствами самого Нп. Слоистая структура шунгита позволяет ПУ проникать в его структуру, а наличие органической части (до 18% мас.), благоприятствует облегчению ввода Нп в больших количествах (до 50 % мас). Таким образом, шунгит можно рассматривать как полу-усиливающий Нп.

**Шестая глава** посвящена разработке технологий приготовления компонентов УР-ФП и нанесения.

Технология получения и нанесения наполненного УР-ФП представлена на рисунке 9. На бисерной мельнице поз.1. отходы осушителей измельчаются до необходимой степени дисперсности. Далее, измельченный Нп подается в электротермостат, где при температуре  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  высушивается в течении 3-х часов до содержания влаги не более  $0,2 \pm 0,05\text{ \% мас.}$  Для охлаждения Нп до  $t = 25 \pm ^{\circ}\text{C}$ , он подается в сушильный шкаф, снабженный осушителем для предотвращения дополнительного увлажнения Нп. После стадии подготовки Нп складывается в тару, предотвращающую проникновение влаги, и направляется на склад.

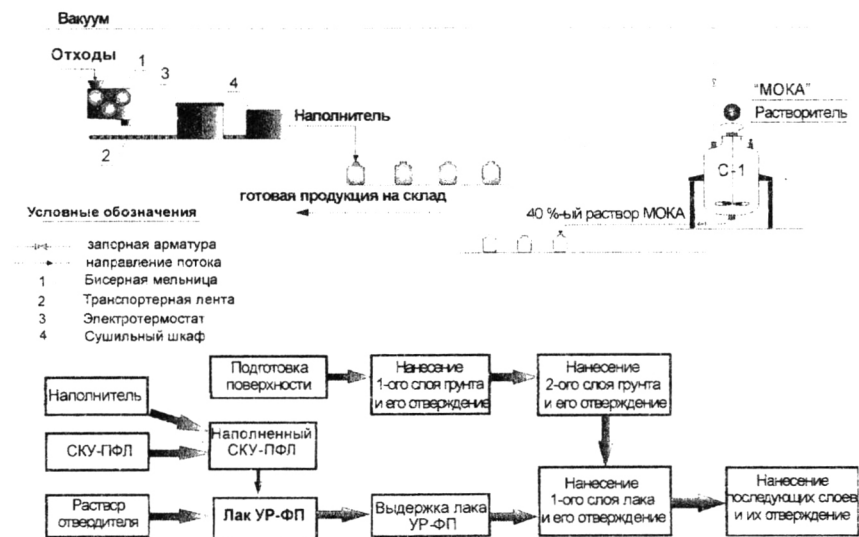


Рисунок 9 – Принципиальная технологическая схема приготовления и нанесения наполненного УР-ФП.

Для приготовления 40 %-го раствора отвердителя «МОКА» используется смеситель С-1. Готовый раствор переливается в тару и отправляется на склад. В качестве растворителя используются бутилацетат, циклогексанон, метилэтилкетон или их смеси.



Перед употреблением потребитель вводит Нп в СКУ-ПФЛ. Смешение производится в течение 20÷45 минут в зависимости от степени наполнения.

Технология нанесения готового УР-ФП включает в себя стадию подготовки поверхности. Для смешения компонентов в наполненный СКУ-ПФЛ постепенно вводят раствор отвердителя «МОКА», после чего полимерную композицию подвергают выдержке для устранения газовых включений и доведения композиции до вязкости, определяемой выбранным методом нанесения ПК. Отверждение пленки полностью завершается за 14 суток, после чего ее физико-механические показатели достигают максимальных значений. Высыхание пленки «от пыли» происходит за 4 – 6 ч, а через сутки она становится вполне твердой. Дальнейшее отверждение протекает в твердой пленке при обычных условиях, которое существенно ускоряется при нагревании.

Разработанная технология производства ПК УР-ФП позволяет снизить затраты при получении композиций, наполненных силикагелем и ОА в количестве 30 % мас. на 19 %, наполненных цеолитом в количестве 40 % мас. на 32 % и шунгитом в количестве 50 % мас. на 47 %. Одновременно решается экологическая проблема квалифицированной утилизации отработанных отходов нефтехимических производств, снижающая штрафные санкции на производителей.

Разработанная технология производства и нанесения наполненных ПУ ПК прошла успешную апробацию и принята к внедрению в ООО «Экология» и ООО «Промышленный эколог» г. Нижнекамска в качестве защиты внутренней поверхности емкостей, предназначенных для хранения гексана, бензина, МЭГ, МТБЭ, тримеров и тетрамеров пропилена.

## ВЫВОДЫ

1. Разработан способ получения экономичных полиуретановых защитных покрытий, на основе СКУ-ПФЛ-100, наполненных шунгитом, а также отходами осушителей - силикагелем, оксидом алюминия, цеолитом.
2. Разработанные покрытия УР-ФП обладают гидролитической и химической стойкостью, а также инертностью к средам этиленгликоля, метил-третбутилового эфира, тримеров и тетрамеров пропилена, гексана, бензина. Аналитически установлено полное отсутствие компо-

нентов полиуретанового покрытия после экспозиции в исследуемых средах в течение 6-ти месяцев.

3. Определено, что смачиваемость защищаемой поверхности композицией УР-ФП находится в зависимости от типа и количества наполнителя, а также его удельной поверхности. Для наполненных композиций, наилучшей смачиваемостью обладают составы с шунгитом и цеолитом.

4. Показано, что все исследуемые наполнители при введении в полимер приводят к росту твердости при сохранении общего комплекса показателей полиуретановых покрытий. Оптимальные количества наполнения для композиций с силикагелем и оксидом алюминия составляют 30% мас., с цеолитом 40% мас., а шунгитом 50 % мас. При наполнении диэлектрические свойства покрытий УР-ФП усиливаются.

5. Детально исследован процесс термической деструкции наполненных покрытий УР-ФП. Выявлено, что увеличить стойкость к повышенным температурам УР-ФП на 20 °С при сохранении комплекса физико-механических показателей удастся при введении силикагеля и оксида алюминия в количестве 30 % мас. и цеолита - 40 % мас.

6. Термическое старение покрытий УР-ФП, наполненных шунгитом, показало их высокую устойчивость к длительному действию температур - коэффициент теплостойкости к старению при наполнении шунгитом вплоть до 50 % мас. составил 1,0.

7. Шунгит, благодаря сочетанию гидрофильных и гидрофобных свойств, придает высокую технологичность композиции УР-ФП, равномерно распределяясь в полимерной матрице вплоть до 50 % мас. наполнения. При этом достигается повышение комплекса физико-механических показателей и термостабильности полиуретановых покрытий.

8. УР-ФП со всеми исследуемыми наполнителями прошел успешную апробацию и принят к внедрению в ООО «Экология» и ООО «Промышленный эколог» г. Нижнекамска в качестве защиты внутренней поверхности емкостей, предназначенных для хранения гексена, бензина, моноэтиленгликоля, метил-трет-бутилового эфира, тримеров и тетрамеров пропилена.

**Публикации в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК для размещения материалов диссертаций:**

1 Кияненко, Е.А. Влияние структуры антикоррозионных уретановых покрытий на стойкость к средам нефтехимпродуктов / Е.А. Кияненко, Л.А. Зенитова // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. - №2. – С.13.

2 Кияненко, Е.А. Физико-механические свойства полиуретановых покрытий, наполненных твердыми неорганическими отходами / Е.А. Кияненко, Л.А. Зенитова// Вестник Казанского технологического университета. – 2011. - №19. – С.92.

3 Кияненко, Е.А. Полиуретановые покрытия, модифицированные шунгитом / Е.А. Кияненко, Л.А. Зенитова// Вестник Казанского технологического университета. – 2011. - №19. – С.106.

**Научные статьи в сборниках и материалах конференций:**

4 Кияненко, Е.А. Уретановые антикоррозионные покрытия внутренней поверхности железнодорожных цистерн для перевозки нефтехимпродукции/ Е.А. Кияненко, М.В. Русаков, Л.А. Зенитова, И.Н. Бакирова// Материалы Всероссийской научно-практической конференции «Инновации и высокие технологии XXI века». – Нижнекамск, 2009. - С.110-112.

5 Кияненко, Е.А. Влияние структуры антикоррозионных уретановых покрытий на стойкость к средам нефтехимпродуктов/ Е.А. Кияненко, Л.А. Зенитова// Материалы пятой Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры – 2010». – Москва, 2010. – С.147.

6 Кияненко, Е.А. Влияние структуры антикоррозионных уретановых покрытий на стойкость к средам нефтехимпродуктов/ Е.А. Кияненко, Л.А.Зенитова// Материалы конференции Всероссийской научной школы для молодежи «Проведение научных исследований в области инноваций и высоких технологий нефтехимического комплекса». – Казань, 2010. – С. 124.

7. Кияненко, Е.А. Влияние структуры полиэфирной составляющей на термическую стабильность полиуретановых покрытий/ Е.А. Кияненко, Л.А.Зенитова// Аннотации сообщений Научной сессии. – Казань, 2011. – С. 59.

8 Кияненко, Е.А. Влияние количества неорганических наполнителей на физико-механические свойства полиуретановых покрытий/ Е.А. Кияненко, Л.А. Зенитова// Материалы Республиканской научно-

практической конференции, посвященной Международному году химии «Высокоэффективные технологии в химии, нефтехимии и переработке». – Нижнекамск, 2011. – С.36.

9 Кияненко, Е.А. Смачивающая способность и растекаемость наполненных полиуретановых композиций/ Е.А. Кияненко, Л.А. Зенитова// Сборник трудов IV международной конференции-школы по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры - 2011». – Казань, 2011. – С.126.

10. Кияненко, Е.А. Антикоррозионные полиуретановые покрытия на основе олигомерного форполимера полиокситетраметиленгликоля и 2,4-толуилендиизоцианата, наполненные шунгитом и неорганическими отходами нефтехимических производств / Е.А. Кияненко, Л.А. Зенитова// Материалы XIX Менделеевского съезда. – Волгоград, 2011. – С.156.

Составитель  Е.А. Кияненко

Заказ № 94

Тираж 100 экз.

Офсетная лаборатория КГТУ 420015, г. Казань, ул.К. Маркса, д.68